

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

A2

(11)Publication number : 07-008755

(43)Date of publication of application : 13.01.1995

(51)Int.Cl.

B01D 53/94

B01D 53/86

B01J 35/02

(21)Application number : 05-179758

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 25.06.1993

(72)Inventor : YAMAZAKI KIYOSHI

YOKOTA KOJI

SHINJO HIROBUMI

KANAZAWA TAKAAKI

(54) EXHAUST GAS PURIFICATION DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an exhaust gas purification device which efficiently reduces a nitrogen oxide(NO and NO2) contained in an exhaust gas discharged from an automotive internal combustion engine to nitrogen (N2) and thereby purifies the exhaust gas.

CONSTITUTION: This exhaust gas purification device consists of a carrier of a porous substance such as alumina which is arranged in the forward stage of a flow path for an exhaust gas containing nitrogen oxide exhausted from an internal combustion engine, a first catalyst which is composed of at least, one type of metal selected from among a precious metal, a rare earth metal, an alkali metal and an alkaline earth metal, and is supported by the carrier, a carrier of zeolite arranged in the rear stage of the first catalyst and a second catalyst which is composed of at least, one type of metal selected from among rhodium, ruthenium and palladium and is supported by the carrier.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-8755

(43) 公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 D 53/94				
53/86	Z A B			
B 0 1 J 35/02	Z A B P	8017-4G		

B 0 1 D 53/ 36 1 0 2 B
Z A B

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-179758	(71) 出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1
(22) 出願日	平成5年(1993)6月25日	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(72) 発明者	山崎 清 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	横田 幸治 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化装置

(57) 【要約】

【目的】 自動車等の内燃機関から排出される排気ガス中の窒素酸化物 (NOとNO₂) を効率良く窒素 (N₂) まで還元し、浄化することができる排気浄化装置を提供すること。

【構成】 内燃機関から排出される窒素酸化物を含有する排気ガスの流路の前段に配置したアルミナ等の多孔質担体と、該担体に担持した貴金属と、希土類金属、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のうち一種以上とからなる第1触媒と、この第1触媒の後段に設置したゼオライトからなる担体と、該担体に担持したロジウム、ルテニウム、パラジウムから選ばれた1種以上とからなる第2触媒と、からなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 内燃機関から排出される窒素酸化物を含有する排気ガスの流路の前段に配置したアルミナ等の多孔質担体と、該担体に担持した貴金属と、希土類金属、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のうち一種以上とからなる第1触媒と、

この第1触媒の後段に設置したゼオライトからなる担体と、該担体に担持したロジウム、ルテニウム、パラジウムから選ばれた1種以上とからなる第2触媒と、
からなることを特徴とする排気ガス中の窒素酸化物を浄化するための排気ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車等の内燃機関から排出される排気ガス中の窒素酸化物を効率良く窒素まで還元し、浄化するための排気ガス浄化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】窒素酸化物には、一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO_2)、酸化二窒素(N_2O)等がある。自動車等の内燃機関から排出される排気ガスの中には、窒素酸化物として主に、 NO と NO_2 （以後、これらを NO_x と呼ぶ）が存在する。

【0003】従来、自動車等の内燃機関から排出される排気ガスを浄化する触媒として、排気ガス中の NO_x 、炭化水素(HC)および一酸化炭素(CO)を同時に浄化する三元触媒が知られている。ところで、近年、自動車等の内燃機関の低燃費化の要請から通常走行時になるべく酸素過剰の混合気で燃焼させるリーンバーンエンジンの開発が活発に行われており、理論空燃比より大きなリーン側でも十分に NO_x を除去できる触媒が望まれていた。このような状況下、前記三元触媒、例えば、アルミナ等の多孔質担体に白金等の貴金属を担持した触媒（特開昭61-112715）は、理論空燃比近傍において NO_x 、炭化水素(HC)および一酸化炭素(CO)を同時に浄化するもので、特に、酸素過剰雰囲気下において、触媒中の貴金属の担持量を増加しても、 NO_x 除去率は高々30~40%（触媒入側温度275°C、 $A/F=2.2$ ）で実用上十分ではなかった。

【0004】また、この触媒を用いた場合、 NO_x は N_2 に還元される以外に、 N_2O にも還元される。この還元された N_2 と N_2O のうち、 N_2O の割合が50~70%と非常に高い。 N_2O は直接人体に有害ではないため未規制物質になっているが、成層圏のオゾン層の破壊や地球温暖化に影響を及ぼすと考えられているため N_2O を N_2 に還元することが望まれていた。ここで、酸素過剰雰囲気とは、排気ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)、水素(H_2)、炭化水素(HC)等の還元性物質を完全に酸化するのに必要な酸素量よりも過剰な量の酸素が含まれている状態を意味する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来技術の問題点を解決すべくなされたものであり、窒素酸化物を効率良く窒素(N_2)まで還元し、浄化することができ、排気ガス浄化装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題が解決しようとする手段】本発明の排気ガス浄化装置は、内燃機関から排出される窒素酸化物を含有する排気ガスの流路の前段に配置したアルミナ等の多孔質担体と、該担体に担持した貴金属と、希土類金属、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のうち一種以上とからなる第1触媒と、この第1触媒の後段に設置したゼオライトからなる担体と、該担体に担持したロジウム、ルテニウム、パラジウムから選ばれた1種以上とからなる第2触媒と、からなることを特徴とする。

【0007】

【作用】希薄燃焼（リーンバーン、すなわち空気の量が燃料より多い理論空燃比 $A/F=14.6$ より大きな空燃比で燃焼することをいう）のガソリン機関から排出される排気ガス中の NO_x を浄化する場合について説明する。希薄燃焼の空燃比は、定常走行時および加速時は希薄空燃比（リーン）である。しかし、アイドル時にリーンにすると失火するので、アイドル時はほぼ理論空燃比（ストイキ）としている。

【0008】（第1触媒の作用）空燃比がストイキからリーン、すなわち酸素過剰雰囲気に変化すると、排気ガス中の NO_x は、排気ガス中の炭化水素(HC)等の還元ガスにより N_2 や N_2O に還元される。このとき HC も浄化される。また、反応しない NO_x は、希土類金属やアルカリ金属やアルカリ土類金属等に吸着されるため、 NO_x の放出が抑えられる。

【0009】空燃比がリーンからストイキに変化すると、前記希土類金属等の金属に吸着されていた NO_x がPt等の貴金属に移動（逆スピルオーバー）し、排気ガス中の還元ガス(CO 、 H_2 、 HC)と反応し、 NO_x は N_2 や N_2O へ還元される。このとき前記還元ガスも浄化される。

【0010】以上のような作用により第1触媒は、広い空燃比の範囲($A/F=14.6\sim 23$)で高い NO_x 浄化特性を示す。しかし、 NO_x は N_2 および N_2O へ還元され、その中の N_2O の割合は50~70%と非常に高い。

【0011】（第2触媒の作用）第2触媒は、第1触媒から放出された N_2O を還元し、 N_2 と O_2 へ分解する。この触媒の N_2O から N_2 と O_2 への分解浄化能は、空燃比がストイキの時に最も高くなるが（98%以上）、空燃比がリーンの時（酸素過剰雰囲気下）も分解浄化能の低下は約10%程度であり、実用上充分有効である。また、第1触媒で浄化されなかった NO_x が共存しても、第2触媒の N_2 と O_2 への分解浄化能はほとんど変わらない。

【0012】また、第1触媒と第2触媒とを組み合わせると、それぞれの触媒が作用する温度範囲を一致させることができる。第1触媒が充分なNO_x浄化特性を示す温度範囲は、約200～450℃である。前記第2触媒は250℃という低温から700～800℃という高温までの広い温度範囲において十分な活性を示し、第1触媒と組合わせて後段に設置すれば250～450℃の範囲で浄化可能な温度範囲を一致させられる。

【0013】

【発明の効果】本発明の排気ガス浄化装置によれば、第1触媒と第2触媒とを組み合わせることにより、NO_xを効率良くN₂まで還元浄化することができる。また本装置は250～450℃という低温でNO_xのN₂への浄化が可能である。

【0014】

【実施例】以下、本発明を具体的に示した具体例を説明する。

（具体例）本具体例の排気ガス浄化装置は、例えば、図1に示すような構成からなる。図1において、内燃機関4は、希薄空燃比の領域での燃焼が可能な機関からなり、ガソリン機関であっても、ディーゼル機関であっても良い。内燃機関4の排気通路3に、望ましくは車両の床下部分に、第1触媒1が配置されており、第1触媒1よりも下流側の部分に第2触媒2が配置されている。第1触媒1と第2触媒2とによって処理された気体は、排出口5から装置外に排出される。第1触媒には、アルミナ等の多孔質担体に担持した貴金属と、希土類金属、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のうち一種以上とからなる触媒が形成されている。また、第2触媒は、第1触媒の後段に設置され、ゼオライトからなる担体に担持したロジウムからなる。

【0015】第1触媒の構成

第1触媒を構成する多孔質担体の種類および物性については特に限定はなく、従来から触媒用として使用されてきた任意の多孔質担体、例えば、アルミナ、ジルコニア、シリカアルミナ、シリカ等を使用することができる。また、これらの多孔質担体はコーゼライト、耐熱金属、合金等からなるモノリスにコートして用いても良い。

【0016】前記多孔質担体に担持する金属は、以下に記載するA群とB群のそれぞれから一種以上を選択して用いる。

（1）A群：白金（Pt）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）等の貴金属から選ばれた一種以上を用いる。このうちPtは必須である。Ptの担持量は、有効なNO_x除去率を達成するためには0.1～10g/l、NO_xの還元能力を最大限に活用するために好ましい範囲は0.5～7g/lである。Rhの担持量は、有効なNO_x除去率を達成するためには0.01～2g/l、NO_xの還元能力を最大限に活用するために、好ま

しい範囲は0.05～1g/lである。Pdの担持量は、Ptの担持量と同程度であればよい。

【0017】（2）B群：ランタン（La）、セリウム（Ce）、ネオジウム（Nd）等の希土類金属、リチウム（Li）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）、セシウム（Cs）等のアルカリ金属およびマグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）等のアルカリ土類金属のうちの一種以上を用いる。これらの金属の担持量は、いずれの金属においても、0.05～1g/l、NO_x吸着能力を最大限に活用するために好ましい範囲は0.1～0.4mol/lである。

【0018】第1触媒の製造方法については特に限定はなく、従来、一般的に触媒の製造に用いられている方法によればよい。A群とB群の金属の担持の順序は特に限定しない。しかし、B群の金属の酸化物が水に不溶性の場合、B群の金属を担持した後にA群の貴金属を担持した方が、貴金属を有効に利用することができる。一方、B群の金属の酸化物が水に可溶性の場合、A群の貴金属を担持した後にB群の金属を担持した方が、担持が容易である。B群、A群、B群の順序で担持することも有効である。

【0019】通常の方法によってアルミナその他の多孔質担体を調製し、硝酸ランタン等の希土類金属の化合物の水溶液に浸漬した後、例えば600～700℃の温度で乾燥焼成して、多孔質担体に希土類金属を担持させる。さらに希土類金属を担持した多孔質担体をジニトロジアミン白金、塩化白金酸等や硝酸ロジウム等の貴金属の化合物の水溶液に浸漬し、その後、例えば200～500℃の温度で乾燥焼成して、多孔質担体に貴金属を担持させる。さらに、これを例えば硝酸カリウムや酢酸バリウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属の化合物の水溶液に浸漬し、例えば200～500℃の温度で乾燥焼成してアルカリ金属やアルカリ土類金属を担持した触媒を製造することができる。

【0020】また、多孔質担体をモノリス基材にコートする場合、例えば炭酸ランタン等B群の化合物が水に不溶性であれば、コートに用いる多孔質担体のスラリーにB群の化合物を混入することによりB群の金属を担持しても良い。触媒の形状は、通常の自動車用触媒等で用いられている形状と同様でよく、例えばベレット状あるいはモノリス基材にコートしたものでもよい。

【0021】第2触媒の構成

第2触媒を構成する担体であるゼオライトとしては、その種類および物性（シリカ／アルミナ比、比表面積等）について特に限定はなく、通常触媒の担体として使用されているZSM-5、Y型ゼオライト、モルデナイト、A型ゼオライト等を用いればよい。これらのゼオライト担体はコーゼライト、耐熱金属、合金等からなるモノリス基材にコートして用いても良い。

【0022】前記多孔質担体に担持する金属は、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、パラジウム(Pd)の一種以上を用いる。この中ではRhが最も好ましい。これらの金属の担持量は、各金属とも、N₂OからN₂とO₂への有効な分解浄化能を達成するために0.01～5g/lが望ましい。N₂Oの分解浄化能を最大限に活用するために好ましい範囲は、0.1～2g/lがよい。

【0023】第2触媒の製造方法については特に限定はなく、従来の一般的に触媒の製造に用いられている方法によって製造すればよい。通常の方法によって調製したH型ZSM-5ゼオライト等のゼオライト担体を、硝酸ロジウム等のRhの化合物の水溶液に浸漬し、例えば200～500℃の温度で乾燥焼成してロジウムを担持したゼオライト触媒を製造することができる。また、イオン交換によって担持しても良い。触媒の形状は、第1触媒の場合と同様、通常の自動車用触媒等で用いられている形状と同様でよく、例えばベレット状あるいはモノリス基材にコートしたものでよい。

【0024】(実施例)

(1) 酸化物除去装置の製造

①第1触媒の調製

前記A群、B群の金属の種類や担持量の異なるモノリス触媒を調製した。以下の例において「部」は特にことわりのない限り「重量部」を示す。

a) アルミナスラリーの調製

*

*アルミナ粉末100部に、アルミナゾル(アルミナ含有率10重量%)70部、40重量%硝酸アルミニウム水溶液15部および水30部を加えて攪拌混合し、コーティング用スラリーを調製した。

【0025】b) コーティングおよび焼成

コージェライト製モノリス状ハニカム担体を、上記a)で得られたスラリーに浸漬し、取り出した後、余分なスラリーを吹き払い、温度80℃で20分間乾燥し、さらにこれを600℃で1時間焼成した。アルミナのコート量はモノリスの体積1リットル当たり120gとした。

【0026】c) B群(先担持)の元素の担持

表1に示すLaおよびCe担持量が得られるように調製した所定濃度の硝酸ランタンおよび硝酸セリウム水溶液に前記アルミナコートハニカム担体を浸漬し、乾燥後、600℃で1時間焼成し、表1の触媒No1～3および8に示したLaおよびCe担持量の触媒を得た。

【0027】d) A群の金属の担持

表1に示すPt、Rh、Pd担持量が得られるように調製した所定濃度のジニトロジアミン白金水溶液、硝酸ロジウム溶液および硝酸パラジウム溶液に上記のハニカム担体を浸漬し、乾燥後、300℃で1時間焼成し、表1に示す触媒No1～9に示した貴金属担持量を持つ触媒を調製した。

【0028】

【表1】

触媒 No.	A群 金属種：担持量(g/L)	B群 金属種：担持量(mol/L)
1	Pt：1	La：0.1
2	Pt：2	La：0.3
3	Pt：2、Rh：0.2	La：0.3、Ce：0.1
4	Pt：2、Rh：0.2	Ba：0.3
5	Pt：2、Rh：0.2	Ba：0.3、Mg：0.1
6	Pt：2、Rh：0.2	K：0.1、Li：0.4
7	Pt：2、Rh：0.2	Ba：0.3、Li：0.1
8	Pt：2、Rh：0.2	La：0.3、Ce：0.1、 Ba：0.3、Mg：0.1
9	Pt：1、Rh：0.2、 Pd：1	Ba：0.3、Mg：0.1

【0029】e) B群(後担持)の担持

表1に示すBa、Mg、K、Li担持量が得られるように調製した所定濃度の酢酸バリウム、硝酸マグネシウム、硝酸カリウムおよび硝酸リチウム水溶液に上記貴金属担持ハニカム担体を浸漬し、乾燥後、300℃で1時間焼成し、表1の触媒No.4～9に示した担持量の触媒を得た。以上の方法により、表1に示す第1触媒を構成する触媒No.1～9を得た。

【0030】②第2触媒の調製

*

触媒No.	ゼオライト担体の種類	担持金属種：担持量(g/L)
1	ZSM-5	Rh:0.2
2	ZSM-5	Rh:0.7
3	ZSM-5	Ru:0.7
4	ZSM-5	Pd:3.5
5	モルデナイト	Rh:0.7

【0032】b) コーティングおよび焼成
 コージェライト製モノリス状ハニカム担体を、上記a)で得られたスラリーに浸漬し、取り出した後、余分なスラリーを吹き払い、温度80℃で20分間乾燥し、さらにこれを600℃で1時間焼成した。ゼオライトのコート量はモノリス体積1リットル当たり120gであった。

【0033】c) 貴金属の担持

表2に示すRh、Ru、Pd担持量が得られるように調製した所定濃度の硝酸ロジウム、硝酸ルテニウムおよび硝酸パラジウムの水溶液に、前記ゼオライトコートハニカム担体を浸漬し、乾燥後、300℃で1時間焼成し、表2の触媒1～5に示した貴金属担持量の触媒を得た。

【0034】③排気ガス浄化装置の作製

図1に本実施例で使用した排気ガス浄化装置のシステム構成を示す。図1において、内燃機関4の排気通路3の車両の床下部分に、第1触媒1が配置されており、第1触媒1よりも下流側の車両の床下部分に第2触媒2が配置されている。第1触媒1と第2触媒2とによって処理された気体は、排出口5から装置外に排出される。触媒の入り口側の温度は、市街地走行を代表させたモード走行パターンで車両を走行させたとき、250～400℃であった。

【0035】(2) 窒素酸化物除去性能の評価

前記表1および2に記載した触媒のA/F変化における

*ゼオライトの種類、担持する貴金属の種類および担持量の異なるモノリス触媒を調製した。

a) ゼオライトスラリーの調製

表2に示すゼオライト粉末90部に、シリカゾル(アルミナ含有量20重量%)50部および水30部を加えて攪拌混合し、コーティング用スラリーを調製した。

【0031】

【表2】

浄化活性(過渡活性)を下記条件で評価した。希薄燃焼エンジン(1.6リットル)の排気通路に上記第1触媒No.1～9と第2触媒No.1～5(いずれも触媒体積1.0リットル)を排気マニフォールドの下流1.6mの位置に配置し、エンジンをA/F=14.5(ストイキ)とA/F=18(リーン)とを6分周期で変化させた。A/F=14.5と18におけるエンジンの触媒入り口側の排気ガス温度はそれぞれ250℃と275℃であった。また、その時のスロットル開度はA/F=14.5の時に全開、A/F=18の時にマニフォールド負圧400mmHgであった。

【0036】実験結果は、排気分析計により第1触媒の入り口側のNO_x排出量と第2触媒通過後のNO_x排出量とを測定し、その両者の差により減少したNO_xの量を求め、ガス量で換算した後、NO_x除去率とした。また、ガスクロマトグラフ法により第2触媒通過後のガス中に含まれるN₂O濃度を測定し、ガス量で換算し、N₂O排出量を求めた(触媒入り口側のガス中にはN₂Oはほとんど含まれていないので、排出されたN₂Oは、すべてNO_xから転化したものである)。そして、第1触媒の入り口側のNO_x排出量と第2触媒通過後のN₂O排出量から、次式により定義したN₂O転化率を計算した。

反応式 NO_x → N₂ + N₂O において

(触媒通過後のN₂O排出(生成)量)

$$N_2O \text{ 転化率} = \frac{\text{(触媒入口側のNO}_x \text{ 排出量)}}{\text{(触媒通過後のN}_2\text{O排出(生成)量)}} \times 100 (\%)$$

(触媒入り口側のNO_x 排出量)

実施例の排気ガス浄化装置を用いた場合のNO_x 除去率 * N₂O転化率は極めて優れていることがわかる。

とN₂O転化率の結果を表3に示す。表3から本実施例 【0037】

の排気ガス浄化装置を用いた場合のNO_x 除去率および* 【表3】

前段 第1触媒No.	後段 第2触媒No.	NO _x 除去率(%)	N ₂ O転化率(%)
1	2	74	5
2	2	85	6
3	2	86	5
4	2	87	4
5	2	91	4
6	2	82	4
7	2	94	5
8	2	78	4
9	2	70	3
4	1	85	9
4	3	85	19
4	4	84	5
4	5	86	5

【0038】また、比較例として、第1触媒のみを用いた場合、第2触媒のみを用いた場合および第2触媒を前段に第1触媒を後段に配置した場合について、実施例と同様の条件で窒素酸化物除去性能の評価を行い、NO_x 除去率とN₂O転化率の結果を各場合について表4、表

5および表6に示す。各比較例の場合はNO_x 除去率およびN₂O転化率ともに実施例に比較して劣っていることが明らかである。

【0039】

【表4】

前段 第1触媒No.	後段 第2触媒No.	NOx除去率(%)	N ₂ O転化率(%)
1	-	74	48
2	-	84	56
3	-	85	47
4	-	85	44
5	-	89	44
6	-	80	43
7	-	91	46
8	-	77	39
9	-	70	32

- : 触媒を用いなかった場合

【0040】

* * 【表5】

前段 第1触媒No.	後段 第2触媒No.	NOx除去率(%)	N ₂ O転化率(%)
-	1	3	< 1
-	2	10	< 1
-	3	19	< 1
-	4	42	3
-	5	8	< 1

- : 触媒を用いなかった場合

【0041】

【表6】

前段 第2触媒No.	後段 第1触媒No.	NO _x 除去率(%)	N ₂ O転化率(%)
2	2	85	58
2	3	85	50
2	4	81	46
2	5	84	48

【0042】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の排気ガス浄化装置の一具体例を示す図である。

【符号の説明】

* 1 第1触媒

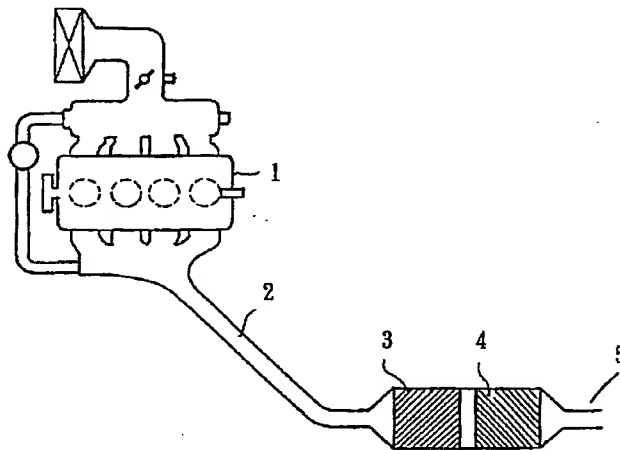
2 第2触媒

3 排気通路

4 内燃機関

* 5 排出口

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

FI

B01D 53/36

102 H

- 技術表示箇所

(72)発明者 新庄 博文

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 金沢 孝明

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内